

409 82

Ein Beitrag zur Chemie
des
Thees und Kaffees.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Grades eines

Doctors der Medicin

verfasst und mit Genehmigung

einer Hochverordneten medicinischen Facultät der Kaiserl.

Universität zu DORPAT

zur öffentlichen Vertheidigung bestimmt

von

Rudolf Weyrich,

Rigenser.



Ordentliche Opponenten:

Prof. Dr. Vogel. — Prof. Dr. Dragendorff. — Prof. Dr. Weyrich.

DORPAT 1872.

Druck von H. Laakmann.

Gedruckt mit Genehmigung der medicinischen Facultät.

(Nro. 286.)

Decca Böttcher.

Dorpat, den 25. November 1872.

D 42657

Als ich mich an Professor Dragendorff mit der Bitte um ein Thema zu meiner Inaugural-Dissertation wandte, schlug er mir vor, den Versuch einer Werthbestimmung verschiedener Kaffeesorten vorzunehmen, d. h. zu untersuchen, ob es möglich sei auf chemischem Wege eine gute von einer schlechteren Sorte zu unterscheiden, und sind die Resultate in Folgendem möglichst genau wiedergegeben. Das Material hierzu war im hiesigen pharmaceutischen Institut vorhanden, und stellte Prof. Dragendorff es mir zu diesem Zweck mit der grössten Liberalität zur Verfügung.

Im Verlaufe dieser Arbeit erhielt Prof. Dragendorff auch noch verschiedene Theesorten aus Moskau, deren Untersuchung er zum grossen Theil selbst vornahm, mich jedoch aufforderte, daran Theil zu nehmen und die Resultate auch hiervon in meiner Dissertation zu veröffentlichen, was ich mit grossem Danke annahm.

Auch gestattete mir der Studiosus der Pharmacie Würthner, seine hier einschlagenden Untersuchungen, die von ihm schon früher angestellt worden waren, mit den meinen zu vereinen, wofür ich ihm meinen herzlichsten Dank sage.

Mit Freuden ergreife ich hier die Gelegenheit Herrn Professor Dragendorff, der mich während der ganzen Zeit meiner Untersuchungen mit der grössten Bereitwilligkeit mit Rath und That unterstützte, hier öffentlich meinen wärmsten Dank auszusprechen.

So lange und oft auch schon sowohl der Kaffee als auch der Thee die Aufmerksamkeit der Gelehrten auf sich gezogen, wie sich das ja wohl von so wichtigen Stoffen, deren ganze Völkerschaften sich als Genussmittel bedienen, erwarten lässt, so ist der Versuch einer Werthbestimmung der verschiedenen im Handel vorkommenden Sorten des Ersteren noch niemals vorgenommen, der des Letzteren zwar von Mulder¹⁾, Peligot²⁾, Claus³⁾ eingeleitet, aber nicht zu durchaus befriedigendem Abschluss gebracht worden.

Der Grund hierfür dürfte namentlich in dem Umstande zu suchen sein, dass man geglaubt hat gerade in dem Gehalt an Alkaloid den rechten Werthmesser erblicken zu dürfen. Dieser Gedanke lag gewiss sehr nahe, weil in der That bei einer grossen Menge von Drogen der Werth in geradem Verhältniss zum Alkaloidgehalt steht (Chinarinden, Brechwurzel, Opium, Belladonna, Sturmhut etc.) Es mussten aber sogleich Bedenken gegen die Zulässigkeit des Principis erwachen, nachdem darge-
than worden, dass die Wirkungen des als Genussmittel benutzten Thees nicht reine Theeinwirkungen sind und nachdem Aulbert⁴⁾ Aehnliches auch für den Kaffee bewiesen hatte.

1) Poggendorff, Annalen der Physik u. Chemie. Bd. 43. p. 161.

2) Annales de chimie et de physique. III. Serie. Tome XI. p. 129.

3) Pharmaceutische Zeitschrift für Russland. Jahrgang I. Nr. 11. pag. 357 und Nr. 23 pag. 565.

4) Pflüger, Archiv für die gesammte Physiologie. Bd. V. Heft 12. pag. 589.

Es konnte sich hier in Bezug auf das Alkaloid nur noch um die Frage handeln, **ob nicht vielleicht die Ausbildung desselben mit der des Erregung bedingenden Bestandtheiles**, welchen man bisher leider nicht isoliren konnte, **gleichen Schritt halte, oder umgekehrt, ob er zunehme, wo dieses sich vermindere.**

Die Möglichkeit des Letzteren hat schon Claus vor jetzt zehn Jahren angedeutet. Er sagt: „es hat sich bei der Untersuchung herausgestellt, dass die im Handel für die schlechteren geltenden Theesorten, aus den älteren völlig entwickelten Blättern bestehend, stets reicher an Theein waren, als die feineren, mehr wohlriechenden, behaarten Sorten, der Blumen-
thee, welcher aus den jüngeren, noch nicht entwickelten Blättern besteht“ und weiter „der Theeingehalt steht im geraden Verhältniss zum Cellulosegehalte.“

Der erstangedeuteten Ansicht scheint Züller¹⁾ zu sein. Er meint in einer vor einem Jahre gedruckten Abhandlung: „bei dem Jugendzustande (eines von ihm untersuchten Himalayathees) lag es nahe vorauszusetzen, dass der Thee ... aller Wahrscheinlichkeit nach auch verhältnissmässig reich an Theein sein müsse“ und später „ein hoher Gehalt an Kali und Phosphorsäure wird nicht blos auf den Jugendzustand der Blätter, sondern auch auf deren hohen Gehalt an ... Theein schliessen lassen.“

Schon die hier vorgelegte Controverse forderte zu einem erneuerten Eingehen auf den Gegenstand auf, und so war denn für mich die zunächst liegende Frage, welche ich einer Bearbeitung unterwarf:

1. *Steht der Theeingehalt einer Theesorte im geraden Verhältniss zu ihrer Qualität als Genussmittel?*

Dieselbe Frage bemühte ich mich auch für die Kaffeesorten des Handels zu lösen.

1) Annalen der Chemie und Pharmacie. Bd. 158. pag. 180.

Beim Thee musste auch die Aschenanalyse in Betracht gezogen werden, da Zöllner diese für „ein verhältnissmässig einfaches Mittel, um die Qualität einer Theesorte festzustellen“ hält. Er behauptet nämlich: „das Entwicklungsalter der Blätter lässt sich... aus der Aschenzusammensetzung erkennen.“ Die Berechtigung dieses Satzes für den Thee liess sich a priori aus rein pflanzenphysiologischen Gründen schwer von der Hand weisen, denn die schlechteren Sorten bestehen factisch, wie schon die blosse makroskopische Besichtigung derselben beweist, aus den älteren ausgewachsenen Blättern, während die feineren und namentlich feinsten aus Blättern bestehen, die sich noch ganz im ersten Entwicklungsstadium befinden und man weiss ja auch sonst, dass jüngere Blätter einer Pflanze geringeren Aschengehalt, weniger unlösliche feuerbeständige Stoffe, mehr Kali und Phosphorsäure besitzen als ältere derselben Pflanze entnommene Exemplare. Jedenfalls genügte aber die eine von Zöllner publicirte Aschenanalyse nicht, um den Satz zu bestätigen, und so unternehme ich denn zunächst auch in dieser Arbeit noch die Beantwortung folgender Fragen:

2. *Ist die aschenärmere Theesorte besser als die an Aschenbestandtheilen reichere?*
3. *Ist die an löslichen Aschenbestandtheilen reichere Theesorte besser, als die an solchen ärmere?*
4. *Kann der Kaligehalt und*
5. *Kann der Phosphorsäuregehalt einer Theesorte bei Beurtheilung ihrer Qualität den Ausschlag geben?*
6. *Hat das Wassereextract der besseren Theesorte mehr Phosphorsäure als das der schlechteren?*

Zu einer weiteren Frage, wenigstens in Bezug auf den Thee, giebt mir Zöllners Arbeit Anlass, denn er sagt: „bei dem Jugendzustande der den Thee bildenden Blätter lag es nahe vorauszusetzen, dass der Thee einen hohen Gehalt an Extract (an in Wasser löslichen Bestandtheilen) zeigen würde.“

Auch dieser Satz konnte a priori als wahrscheinlich anerkannt werden und so ist denn die siebente Frage, mit welcher sich meine Dissertation beschäftigt:

Besitzt der bessere Thee reichlicher in Wasser lösliche Bestandtheile, als der schlechtere?

An sie reiht sich endlich angesichts des Zöllnerschen Ausspruchs: „dass er (der bessere Thee) reich an Stickstoff... sein müsse“, die achte und letzte Frage:

Ist die bessere Sorte auch die stickstoffreichere?

Beim Kaffee kann von einem besonderen Jugendzustand selbstverständlich nicht die Rede sein, da er ja überall in einem gleichen Zustande der Reife eingesammelt wird, und auf seine Güte daher nur Boden, Klima und Art der Cultur von Einfluss sein können. Man wird aber auch hier annehmen dürfen, dass der unter günstigen Umständen gewachsene Kaffee an den wesentlichsten Aschenbestandtheilen, Kali und Phosphorsäure, reicher sei als andere, welche unter minder günstigen Umständen zur Reife kamen, und so werden auch für ihn die Fragen 2, 4 und 5 eine Beantwortung erfahren müssen.

Was die siebente Frage anlangt, mit der ja auch die dritte und sechste zusammenhängen, so habe ich es unterlassen, dieselbe auch beim Kaffee aufzuwerfen, weil es im Hinblick auf den bedeutenden Schleimgehalt des ungebrannten Samens Schwierigkeiten gemacht hätte, sie exact zu beantworten, und weil die Zeit nicht ausreichte, sie mit dem gerösteten Samen anzuführen. Desgleichen musste ich aus Mangel an Zeit unterlassen, mir über den Stickstoffgehalt des Kaffees Aufschluss zu verschaffen.

Ich habe mich bei der Beantwortung obiger Fragen auf die Analysen von 25 Kaffee- und 23 Theesorten zu stützen versucht, von denen die Kaffeesorten im Mai 1869 zum Theil über London, zum Theil über Leipzig bezogen worden sind. Sie entsprechen den Hauptsorten des damals im Handel vorhan-

denen Kaffees. Die londoner Proben wurden von einem Makler, welcher fast ausschliesslich mit Kaffee handelt, dem hiesigen pharmaceutischen Institute überlassen. Bei Auswahl der aus Leipzig gelieferten Proben wurde besonderes Gewicht auf Sorten gelegt, welche als Repräsentanten des holländischen Kaffeehandels anzusehen sind. Die Theesorten sind sämmtlich im Sommer 1872 von einem der ersten Theegeschäfte des Herrn Popow in Moskau dargebracht worden.

Dass diese Theesorten des russischen sich nicht wesentlich von denen des englischen Handels unterscheiden, hoffe ich durch eine von Wüthner mit acht anderen Theesorten ausgeführte Versuchsreihe beweisen zu können, bei der von den vier Hauptsorten je zwei gleich theure Repräsentanten analysirt worden sind, deren einer über Kiachta und deren anderer über England importirt worden. Sie sind im Sommer 1871 an das pharmaceutische Institut von demselben moskauer Handelshause überlassen worden.

Als Ausdruck für die Qualität der verschiedenen Thee- und Kaffeesorten habe ich den Preis, zu welchem sie eingekauft werden können, gewählt. Ich halte mich hierzu für berechtigt, weil die Nachfrage nach einer Handelsorte, welche den Preis normirt, durch den Geschmack der Consumenten bedingt ist, dieser aber vorläufig das einzige Kriterium für die Güte ausmacht. Da alle unter einander verglichenen Sorten zu derselben Zeit bezogen worden sind, und der englische und holländische Handel sich gegenseitig beeinflussen, der Geschmack des Publikums auch, wenn er sich ändert, dies doch erst in sehr langen Zeiträumen thut, so halte ich die Preise in der That für vergleichbar. Selbstverständlich habe ich bei der Berechnung der Preise den damaligen Cours zu Grunde gelegt und bei den Leipziger Sorten den Zoll in Abzug gebracht (die englischen Preise bezogen sich a priori auf Transitwaare). Der Bequemlichkeit halber habe ich die Preise

aller Kaffeesorten für 50 Kilogr. und Thaler berechnet. Für den Thee habe ich den Preis pro russisches Pfund (409,52 grm.) in Rubeln und Kopeken angegeben.

Methoden der Untersuchung.

Bevor ich nun zur Beantwortung aller oben aufgeführten Fragen schreite, scheint es mir erforderlich zu sein, Einiges über den Weg anzugeben, den ich verfolgte, um zu meinen Resultaten zu gelangen.

Obenan steht in dieser Beziehung durchaus **die quantitative Darstellungsweise des Coffeins**, und möchte ich mir erlauben, einige Methoden derselben und namentlich diejenige, welche ich befolgt, in nähere Besprechung zu ziehen.

Zur Verfügung standen mir in dieser Beziehung die Methoden von Mulder, Peligot, Claus, Zöller und Lieventhal¹⁾ und beginne ich zunächst mit der **Methode von Peligot**, namentlich, da er so bedeutend grössere Zahlen erhalten hat, als es mir gelingen wollte zu finden. Sie besteht im Wesentlichen im Fällen des Theeinfuses mit basischessigsaurem Blei unter einem geringen Zusatz von Ammoniak. Nachdem hierauf sorgfältig ausgewaschen worden, zersetzt man das Filtrat mit Schwefelwasserstoff, filtrirt wieder und lässt das Coffein aus der Flüssigkeit krystallisiren. Den Rest des in der Mutterlauge zurückgebliebenen Coffeins will Peligot durch Titriren mit Tannin bestimmen.

Ich habe diese Methode einer Controlle unterworfen und gefunden, dass sie schon darum nicht immer anwendbar ist, weil man dazu nothwendigerweise grössere Mengen in Arbeit zu nehmen gezwungen ist. Stehen Einem nur kleinere Mengen zu Gebote, wie dieses bei mir der Fall war, so erhält man

1) Pharmaceutische Zeitschrift für Russland. Jahrgang IX. Nr. 12. pag. 369.

natürlich auch nur eine geringe Menge Coffein, die nur schwer aufgesammelt werden kann, und bleibt in Folge dessen nichts übrig als, nach Verdunsten der mit Schwefelwasserstoff entbleieten Flüssigkeit, mit Umgehung der Crystallisation alles Coffein durch Titiren festzustellen.

Das Titiren ist aber nicht ganz zuverlässig, denn es werden ausser dem Coffein auch noch andere Stoffe, die noch im Filtrat zurückgeblieben waren, mitgefällt, wie dies deutlich daraus erhellt, dass das Filtrat vor dem Zusatz von Tannin braun gefärbt, nach der Fällung aber farblos war, während sich ein brauner käsiger Niederschlag bildete. Reines gerbsaures Coffein ist milchweiss, wie ich aus einem Controllversuch, den ich mit einer wässrigen Lösung reinen Coffeins anstellte, ersah. Auch beobachtete ich bei meinem Controllversuche den Niederschlag von reinem gerbsaurem Coffein durchaus nicht käsig, sondern als sehr feines Pulver vertheilt, so dass eine Filtration, die unumgänglich ist um das Ende des Titirversuches zu finden, schwer zu einem klaren Filtrate führt. Ich bereitete mir eine Tanninlösung von 10 grm. auf 200 Cc. Wasser und eine Coffeinlösung von 0,4 grm. auf 100 Cc. Wasser, und verbrauchte auf 25 Cc. der Coffeinlösung, also auf 0,1 grm. Coffein 5 Cc. Tanninlösung bis zur scheinbar vollständigen Fällung; für Differenzen von 0,2 Cc. kann ich nicht eintreten, denn ich erhielt nie ein vollständig klares Filtrat. Etwas günstiger scheint das Experiment allerdings beim Titiren der aus Thee gewonnenen Auszüge auszufallen, insofern hier, wohl wegen Gegenwart dritter Stoffe, der Niederschlag des gerbsauren Coffeins compacter war und sich abfiltriren liess. Hierbei kommt aber wieder der Fehler in Betracht, der durch die gleichzeitige Fällung solcher dritter Stoffe bedingt ist.

Endlich kann P. aber auch wiederum zu wenig reines Coffein erhalten haben, da das Schwefelblei die Eigenschaft

hat Stoffe, wie die Alkaloide, leicht mitzureissen, und beim Auswaschen festzuhalten.

Ich erhielt aus einer Sorte grünen Thees nach Peligot 2,256 % Coffein, während Wüthner nach der Mulder'schen Methode, deren auch ich mich bediente, und auf die ich weiter unten näher eingehen werde, bei mehreren übereinstimmenden Versuchen aus derselben Sorte nur 1,53 % fand. Ich bin überzeugt, dass Peligot stets zu grosse Zahlen finden musste, was auch schon Claus vor mir bestätigt hat. Ich fand, wie auch Claus, nach der Peligot'schen Methode fast 68 % (67,81 %) mehr als der wahre Coffeingehalt betrug. Dass Peligot ausserdem noch den Fehler machte, für seine Experimente Theegras zu verwenden, der, weil er vorzugsweise aus den zarteren Theilen der alkaloidreichen Lamina besteht, kein richtiges Urtheil über den Theeingehalt der Sorte liefern konnte, hat schon Claus gertügt; ich muss hier darauf zurückkommen, weil Zöller dies übersieht, und aus dem scheinbar grösseren Gehalt der von Peligot untersuchten Blätter Schlüsse zieht, zu denen keine Berechtigung vorliegt.

Die Claus'sche Methode besteht im Erschöpfen der Blätter mit Aether, Schütteln der ätherischen Lösung mit schwefelsäurehaltigem Wasser, Uebersättigen der sauren Theeinführung mit gebrannter Magnesia, Abdampfen bis zur Trockene, und Ausziehen dieses trockenen Restes mit Aether.

Diese Methode hat sehr viel Aehnlichkeit mit der von Mulder angegebenen und giebt auch ziemlich gleiche Resultate, nur in sofern scheint sie eine kleine Fehlerquelle einzuschliessen, als es nicht immer gelingt durch Ausschütteln der ersten Aetherlösung mit angesäuertem Wasser alles Alkaloid zu entziehen. Ausserdem hat die Mulder'sche Methode den Vorzug grösserer Einfachheit.

Ich komme jetzt auf die Zöller'sche Methode zu sprechen, die ich gleichfalls einer Controlle unterwarf, da er

auch so enorm grosse Zahlen wie Peligot gefunden haben will.

Diese Methode besteht im Pulvern der Theeblätter, Auskochen derselben mit englischer wenig diluirter Schwefelsäure, Verdünnen der Masse mit Wasser, Neutralisiren mit Bleioxydhydrat, Abdampfen zur Trockene und Erschöpfen mit Alkohol von 85 % Tr. Hierauf filtrirt man, dampft das Filtrat wieder zur Trockene und zieht das Coffein mit Aether aus; der Aether wird abdestillirt und als Rückstand bleibt das Coffein.

Ich nahm 4,83 Grm. Thee, dieselbe obige Sorte grünen Thees mit 1,53 % Coffein, trocknete denselben bei 100° C., pulverte ihn fein, übergoss ihn dann mit 15 Cc. Schwefelsäuretrihydrat (Zöller schreibt: „mit englischer nur wenig verdünnter Schwefelsäure“ — doch was heisst nur wenig verdünnt, und wie viel Schwefelsäure nahm er? —), und erwärmte auf dem Wasserbade eine Stunde, wobei ich jedoch wie Zöller eine Verflüssigung nicht bemerken konnte, mag sein, dass ich zu kurze Zeit erwärmte. Hierauf wurde das Ganze mit Wasser verdünnt und zur Beseitigung der Schwefelsäure breiiges Bleioxydhydrat bis zur deutlich alkalischen Reaction hinzugefügt. Nachdem sämmtliche Flüssigkeit abgedampft war, wurde der Rückstand successive mit heissem Alkohol von 85 % Tr. erschöpft, filtrirt und das Filtrat wieder zur Trockene eingedampft. Den Rückstand, der hieraus resultirte, zog ich mit Chloroform aus, und wich hierin von Zöller ab, der Aether benutzte, doch geschah dies nur, um Zeit zu ersparen, da das Coffein im Chloroform viel leichter als in Aether löslich ist. Das Chloroform wurde nun abdestillirt und hinterblieb 4,554 %, was ungefähr Zöllers Zahl entspricht, sehr unreinen Coffeins.

Um nun doch zu sehen, ob nicht durch Wasser das wirklich vorhandene Coffein ausgezogen werden könne und wie viel reines Coffein darin enthalten, löste ich die Masse noch

einmal in heissem Wasser, filtrirte und dampfte zur Trockene. Ich erhielt nun 1,801 % Coffein, eine Zahl, die noch immer zu hoch ist, doch war das Coffein auch durchaus noch nicht rein, namentlich auch noch stark gefärbt.

Wie wenig für diese Methode spricht, liegt auf der Hand, denn man kann sich bei quantitativen Bestimmungen mit einer so unreinen Masse durchaus nicht begnügen, und ist die ganze Proccedur auch sehr umständlich. Ferner muss fast befürchtet werden, dass sich bei längerem Erhitzen mit Säuren ein Theil des Coffeins zersetzt. Wenigstens hat Claus schon beobachtet, und ich fand aus einzelnen Versuchen, die sowohl W ü r t h n e r als ich darüber anstellen, bestätigt, dass wenn man die Objecte mit angesäuertem Wasser auskochte, man einen geringeren Procentgehalt an Coffein, als wenn nur reines Wasser zu diesem Zweck angewandt wurde, erzielte. W ü r t h n e r erhielt aus je 3 grm. Thee mit 7,6 pCt. Feuchtigkeitsgehalt mit reinem 1,53pCt., mit phosphorsäurehaltigem 1,46 pCt. und mit schwefelsäurehaltigem Wasser 1,26 pCt. Coffein, und ich erhielt aus einer Sorte Kaffee mit reinem 0,91 pCt. und mit phosphorsäurehaltigem Wasser nur 0,47 pCt. Coffein.

Noch ein **Verfahren von Provisor E. Lieventhal** in Astrachan möchte ich hier nur angeführt haben, weil man auf dem von ihm angegebenen Wege nur etwa die Hälfte und noch dazu unreines Coffein erhält; das Nähere darüber soll demnächst von W ü r t h n e r selbst, der den Controllversuch anstellte, veröffentlicht werden.

Lieventhal pulvert nämlich den Thee und lässt ihn dann mit der dreifachen Menge Chloroform einige Minuten lang kochen. Nach dem Abkühlen filtrirt er, wäscht so lange aus, bis das Chloroform farblos abfließt und destillirt das Filtrat. Den Destillationsrückstand kocht er mit destillirtem Wasser aus und dampft zur Trockene. Den Rückstand, der übrigens immer noch stark gefärbt ist, bildet das Coffein.

Ich will hiergegen nur anführen, dass ich kaum glaube, dass das Chloroform tief genug, selbst in fein gepulverten Thee, eindringt, um alles Coffein lösen zu können, und auf diese Weise wiederum zu viel andere Stoffe mit in Lösung gehen.

Ich komme nun endlich auf die **Muldersche Methode** der Darstellung des Coffeins, deren auch ich mich bei meinen Versuchen bediente, zu sprechen, die durchaus den Vorzug vor allen anderen verdient, denn nicht nur ist dieselbe sehr einfach, sondern man erhält auch — und dass ist der wesentlichste Vorzug — das Coffein vollständig und völlig rein in farblosen Crystallen.

Man pulvert zunächst die rohen Kaffeebohnen, nachdem sie bei 100° C. getrocknet worden, denn erst dann kann man sie fein zerkleinern; den Thee kann man in Arbeit nehmen, so wie er in den Handel kommt. Hierauf wird eine bestimmte genau gewogene Menge mit destillirtem Wasser ausgekocht; beim Kaffee that ich dies drei Mal mit je 200 Cc., jedes Mal eine Stunde lang, beim Thee so lange, als er noch gefärbt filtrirte, wobei sämmtliches vorhandene Coffein mit verschiedenen anderen Stoffen in Lösung geht.

Dieses Infus wurde nun beim Kaffee colirt, denn der Schleimgehalt desselben ist so bedeutend, dass er nur sehr langsam filtrirt und das Coliren vollständig zweckentsprechend ist; den Thee kann man leicht filtriren, da der Schleimgehalt nur ein sehr geringer (höchstens beim grünen Thee etwas reichlicher) ist.

Hierauf wurden diese Filtrate im Wasserbade zur Syrupconsistenz verdunstet und endlich mit so viel gebrannter Magnesia, dass deutlich alkalische Reaction vorhanden war, zur Trockene abgedampft. Der Rückstand wurde fein gepulvert und mit Aether mehrere Tage lang macerirt, filtrirt, der Rückstand noch ein zweites mal mit Aether ausgezogen und schliesslich auf dem Filter so lange mit Aether ausgewaschen, als ein

auf ein Uhrgläschen gebrachter Tropfen des Filtrats noch einen Rückstand von Coffein hinterliess. Vom Filtrat wurde nun der Aether abdestillirt und hinterblieb die ganze vorhandene Menge Coffein in reinen, seidenglänzenden Nadeln, die, wenn man vorher den Kolben, aus dem man destillirt, tarirt hatte, nach 24-stündigem Stehen im Luftbade von 100° C., gewogen werden konnten.

Noch empfehlenswerther ist es statt mit Aether mit Chloroform das Coffein auszuziehen, weil man auf diesem Wege rascher zum Ziele kommt, da, wie ich schon oben bemerkte, das Coffein leichter in Chloroform als in Aether löslich ist.

Ich machte einige Versuche auf diese Weise, doch verbrauchte ich zu viel Chloroform dabei, denn etwas geht ja immer verloren, wenn man auch den grössten Theil durch Destillation wiedergewinnt. Aus diesem Grunde unterliess ich es lediglich aus Billigkeitsrücksichten und weil man mit Aether schliesslich ganz eben so weit kommt.

Ogleich Claus, der diese Methode einer Controlle unterwarf, gegen dieselbe anführt, dass sie den Coffeingehalt zu gering angäbe — und sowohl er als Mulder fanden ihn allerdings geringer als ich — so kann ich die Schuld doch nur dem beimessen, dass beide zu kurze Zeit ausgewaschen haben. Ich habe in der Regel auf 5 Grm. Kaffee oder Thee 250–300 Cc. Aether angewendet und habe mich mehrmals durch Controll-extractionen des getrockneten Magnesiarückstandes mit Chloroform überzeugt, dass er vollständig erschöpft werden kann.

Wenn Peligot meint, dass sich das Coffein beim Zusatz von gebrannter Magnesia zersetze, so muss ich das in Abrede stellen, denn wenn sich aus Thee- und Kaffeeansätzen ammoniakalische Dämpfe entwickeln, so rühren dieselben jedenfalls von anderen Stoffen her; bei Zusatz von Kali und Baryt findet allerdings eine Zersetzung statt, aber Letztere übertreffen

in der Energie ihrer Wirkung die Magnesia auch um ein Beträchtliches. Auch spricht ein Versuch, den Wüthner anstellte, dagegen: Derselbe nahm bei 3 Versuchen je 0,2 grm. reines Coffein mit Krystallwasser in Arbeit und erhielt a. 0,180 grm., b. 0,180 grm. und c. 0,181 grm. ohne Krystallwasser wieder, wo er 0,183 grm. erwarten konnte.

Endlich nimmt die grosse Einfachheit der Methode schon augenfällig für sich ein, und vereinigt sie somit alle Vortheile, die man beanspruchen kann, in sich.

Um die **löslichen Aschenbestandtheile** berechnen zu können, ascherte ich den in Wasser unlöslichen Rückstand der Blätter ein, und zog den gefundenen Aschengehalt derselben von der in einer anderen Probe bestimmten Gesamtaschenmenge ab. Die Asche der in Wasser unlöslichen Substanz wurde später noch einer Phosphorsäurebestimmung unterworfen.

Der **Kaligehalt** der Asche wurde bestimmt, indem dieselbe mit kochendem destillirtem Wasser erschöpft und filtrirt wurde, zum kalk- und magnesiafreien Filtrate Platinchlorid im Ueberschuss zugesetzt und zur Trockene abgedampft wurde. Hierauf wurde der Rückstand mit Aether-Alkohol behandelt und auf einem tarirten Filter so lange ausgewaschen, als das Filtrat noch eine gelbe Farbe zeigte. Alsdann getrocknet, wurde der Kaligehalt aus der Menge Kaliumplatinchlorid berechnet.

Der **Phosphorsäuregehalt** wurde erhalten, indem die Asche in Salpetersäure gelöst, filtrirt und zum Filtrat molybdänsaures Ammon im Ueberschuss zugesetzt wurde. Das phosphormolybdänsaure Ammon wurde hierauf abfiltrirt und auf dem durchbohrten Filter mit Ammoniak gelöst, das Filtrat mit Magnesiainxur versetzt, und die phosphorsaure Ammoniak-Magnesia wiederum abfiltrirt, mit Ammoniak sorgfältig ausgewaschen, gegläht und die Menge der Phosphorsäure aus der pyrophosphorsäuren Magnesia berechnet.

Den **Stickstoffgehalt** fand ich, indem ich eine bestimmte Menge Thee mit Natronkalk glühte, und das entweichende Am-

moniak in einer bestimmten Menge Normalschwefelsäure auffing. Die Menge des Ammoniaks, aus der dann der Stickstoffgehalt berechnet wurde, erhielt ich durch Titriren mit Normalnatronlauge.

Die Menge der **in Wasser löslichen Theebestandtheile** wurde gefunden, indem das Gewicht der mit Wasser ausgezogenen Blätter, nachdem sie wiederum getrocknet waren, vom Gesamtgewichte der in Arbeit genommenen Blätter plus der in einer anderen Probe festgestellten Menge der hygroskopischen Feuchtigkeit subtrahirt wurde.

Die **Feuchtigkeit** wurde durch Austrocknen bei 120° C. ausgetrieben.

Da endlich der Thee neben kleinen Mengen zu seiner Constitution gehöriger **Kieselsäure**, grössere oder geringere Mengen von Sand mechanisch beigemengt enthält, war es nöthig auch diese Bestandtheile quantitativ festzustellen, was in einer besondern Menge der Asche durch Behandlung mit Salzsäure ausgeführt wurde.

Resultate: a) Thee:

Ich wende mich nun zur Beantwortung der ersten Frage: **Steht der Coffeingehalt einer Theesorte in geradem Verhältniss zu ihrer Qualität als Genussmittel?**

Zu diesem Zwecke will ich zunächst die einzelnen Theesorten, die ich untersucht, mit Angabe ihres Preises, ihres Wasser- und Coffeingehaltes zusammenstellen, und will auch nicht unterlassen, den Procentgehalt der einzelnen Sorten an Kieselsäure und Sand hinzuzufügen, doch habe ich hier bei Berechnung der Coffeinprocente den Gehalt an diesen Substanzen nicht in Abzug gebracht, weil es mir wichtiger erschien, den Gehalt des Thees an Alkaloid, so wie er in den Handel kommt, kennen zu lernen, um daran dann die hieraus resultirenden Folgerungen zu knüpfen. Ich füge auch noch einige Bemerkungen, die Entwicklung der Blätter betreffend hinzu, wie sie die makroskopische Besichtigung derselben, nachdem sie im Wasser aufgeweicht waren, ergab:

Theesorten.

Bemerkungen.

	Preis für ein russisches Pfund.	Caftengehalt des nicht getrockneten Thees	Wassergehalt.	Gehalt an Kieselsäure und Band.	
1. Gelber Thee	3 —	1,78%	10,90%	1,44%	Länge der Blattplatte 35—47 Mm. Nur einzelne ausgewachsene Blätter. Knospen von 8 Mm. Durchmesser.
2. do.	5 —	1,61	7,10	0,35	Länge der Blattplatte 30—40 Mm. Fast nur einzelne ausgewachsene Blätter.
3. do.	6 —	1,49	9,09	0,27	Sehr viele Blattstielspitzen mit zusammengefallenen, unentwickelten Blättern. Knospen von 3—13 Mm. Durchmesser. 21 Mm. lange Blätter.
4. do.	8 —	1,43	9,88	0,85	Knospen und Blattstielspitzen noch etwas weniger entwickelt. Wenig ausgewachsene Blätter.
5. Grüner Thee	2 50	1,82	8,35	0,85	Ausgewachsene, aber nicht lederartige Blätter, meist, wie es scheint, absichtlich halbiert. Keine Knospen. 5. derber als die übrigen, blau gefärbt und wenig gerollt. 6. besteht aus Kugeln, 7. aus gerollten Cylindern.
6. do.	3 —	1,66	8,82	0,98	
7. do.	4 50	1,61	7,92	0,58	
8. Schwarzer Thee	1 20	1,36	10,63	0,99	Meist ausgewachsene, sehr zerknitterte Blätter.
(Шаймунуи Гауменнэй гушунэй)					
9. Schwarzer Thee	1 40	1,79%	10,25%	0,84%	
(Шаймунуи гуашунэй)					
10. Schwarzer Thee	1 60	1,65	10,43	1,35	Meist ausgewachsene, wenig zerknitterte, meist halbierte Blätter. 11. und 12. weniger derb als die übrigen, so dass sie nach halbstündiger Einwirkung von Wasser beim Druck mit den Glaseab nicht zerreißen.
(Шаймунуи гуашунэй бацзыро)					
11. Schwarzer Thee	1 75	1,89	9,98	0,89	
(Шаймунуи спашунэй гуашунэй)					
12. Schwarzer Thee	2 —	2,08	9,47	1,19	
(Черная Бродя)					
13. Schwarzer Thee	2 20	2,11	10,70	1,11	Meist nicht völlig ausgewachsene, meist halbierte, wenig derbe Blätter.
(Шаймунуи гуашунэй)					
14. Schwarzer Thee	2 50	2,14	10,90	0,98	
(Шаймунуи спашунэй)					
15. Blumen-Thee	2 20	2,12	9,46	1,03	Meist nicht völlig ausgewachsene Blätter, wie bei 13. und 14. Beigemengt einige Blattstielspitzen wie bei 3. und 4. bei 16. etwas reichlicher als bei 15.
(Шаймунуи Кебаченэй)					
16. Blumen-Thee	2 50	2,13	8,79	1,12	
(Шаймунуи Шайманэй)					
17. Blumen-Thee	2 70	1,81	10,51	0,92	
18. do.	3 —	1,79	12,66	0,83	
(Шаймунуи Шайманэй)					
19. do.	3 20	1,95	12,00	0,97	Durchschnittlich halbentwickelte Blätter, einige Blattstielspitzen und Knospen, namentlich bei 17.
(Шаймунуи Шайманэй)					
20. do.	3 50	1,79	11,09	0,97	
(Шаймунуи Шайманэй)					
21. Blumen-Thee	4 —	2,02	10,36	0,89	Nur junge, unausgewachsene Blätter ohne Knospen, namentlich 23. lange nicht halb ausgewachsen, 21. kaum halb.
(Шаймунуи Шайманэй)					
22. Blumen-Thee	5 —	2,68	10,72	0,73	
(Шайманэй из Шуи Шайманэй)					
23. Blumen-Thee	7 —	3,09	11,05	0,54	

Sieht man sich diese Zahlen etwas näher an, so fällt Einem auf den ersten Blick eine gewisse Regelmässigkeit auf, denn beim gelben sowohl, als bei dem grünen Thee nimmt der Coffeingehalt mit der Güte der betreffenden Theesorten ab, steht also im geraden Verhältniss zum Cellulosegehalte, beim schwarzen Thee dagegen findet genau das Umgekehrte Statt, denn hier steigt der Coffeingehalt mit der Güte der Sorte, um beim Blumenthee bei den niedrigsten Sorten auch noch ein ziemlich hoher zu sein, dann jedoch plötzlich zu fallen, und nun ganz regelmässig mit der Güte der Sorte auch hier wie beim schwarzen Thee zu wachsen, also im umgekehrten Verhältniss zum Cellulosegehalt zu stehen.

Woher eine so ungleichartige Entwicklung des Coffeingehaltes stammen mag, ist schwer zu sagen, selbst wenn man anerkennt, dass der gelbe und grüne Thee wahrscheinlich von besonderen Varietäten des Theestanches gewonnen werden, und dass sie jedenfalls einer anderen Art der Behandlung als der schwarze und Blumenthee bei der Fabrikation unterworfen werden, so bleibt dieses Verhältniss immer noch sehr räthselhaft.

Dass die Behandlung bei der Fabrikation nicht, wie Zöllner meint, von unbedeutendem Einfluss ist, scheint mir sicher zu sein, denn wenn man bei der Bereitung des schwarzen Thees, wie Popow¹⁾ sie schildert, selbst Soft durch Kneten herauspresst, so ist wohl anzunehmen, dass dies nicht ohne Einfluss auf die Zusammensetzung und speciell den Coffeingehalt bleiben kann. Ich glaube, dass gerade dieser Umstand den geringeren Alkaloidgehalt, welchen man an dem gewöhnlichen schwarzen Thee wahrnimmt, der stärker zerknittert und gepresst ist, als der bessere, zum Theil erklären kann.

Der Boden auf dem die Theestaude gewachsen ist, hat durchaus keinen bedeutenden Einfluss auf die Entwicklung

des Coffeins, denn ein Vergleich zwischen gleichwerthigen Theesorten, über Kiachta und über Canton bezogen, giebt fast gleiche Resultate, wie aus folgender Tabelle ersichtlich ist. Ich bemerke dazu, dass die über Kiachta bezogenen Sorten auf Besitzungen russischer Unternehmer in China cultivirt worden sind. Dieser Tabelle füge ich auch noch die übrigen mit diesen Theesorten aufgestellten Bestimmungen der grösseren Genauigkeit wegen hinzu:

Theesorten-	Wasser- gehalt.	Thee- ingehalt.	In Wasser unlösliche Bestand- theile.	In Wasser lösliche Bestand- theile.	Aschenbe- standtheile des Thees.	Aschenbe- standtheile des im Was- ser unlös- lichen Thees.
Blumen Thee						
Kiachta	7,4 %	2,9 %	58,7 %	33,9 %	5,1 %	2,2 %
Canton	5,8	2,6	58,3	35,9	6,2	2,4
Schwarz. Thee						
Kiachta	6,5	2,5	63,1	30,4	6,5	2,4
Canton	6,0	2,2	61,4	32,0	6,7	2,8
Grüner Thee						
Kiachta	6,3	1,6	62,5	31,2	5,8	2,5
Canton	6,4	1,9	56,3	37,3	6,9	2,4
Gelber Thee						
Kiachta	5,8	1,9	59,2	35,0	5,3	2,3
Canton	6,1	1,8	49,3	44,6	5,7	2,1

Wie complicirt überhaupt dieser Gegenstand sein muss, geht schon daraus hervor, dass die Blätter, aus denen die verschiedenen Theesorten bestehen, zu drei verschiedenen Jahreszeiten, im April, Juni und August, geerntet werden: aber gerade hierin lässt sich auch vielleicht eine Erklärung für die ungleichartige Entwicklung des Coffeins finden. Erwägt man, dass die erste Erndte, wie allseitig anerkannt wird, den besten Thee liefert, und dass diese vorzüglichsten Sorten des sogenannten Blumenthees keine Blüten oder Blütenknospen beigemengt enthalten, so wird der Schluss wohl gestattet sein, dass diese erste Theeerndte vor der Blüthezeit Statt findet. Der grosse Alkaloidgehalt, welchen die zu dieser Zeit gesammelten Blätter darbieten, würde dann nicht befremdend sein,

1) Neues Jahrbuch für Pharmacie. Bd. 35, pag. 65.

dem auch bei anderen alkaloidhaltigen Pflanzen (Bilsenkraut) hat man in den Blättern zur Zeit vor der Blüthe einen bedeutenden Gehalt an Pflanzenbasen wahrgenommen, als zu Beginn der Blüthe und Fructification.

In den mittelguten Sorten des Blumenthees sind in der That, wenn auch wenig Blütenknospen anzufinden. Man möchte hieraus folgern, dass sie der zweiten Erndte, welche schon in die Blüthezeit fällt, entstammen werden und dem würde denn auch das geringere Quantum Alkaloid entsprechen. Ich habe in cultivirtem, während der Blüthezeit gesammeltem Thee des Peterburger botanischen Gartens, für die getrocknete Substanz berechnet, gefunden:

für die ältesten Blätter 1,33 % Coffein

„ „ jüngeren „ 0,8 % „

Sehr bedeutende Mengen von Blütenknospen führt der gelbe Thee; im allgemeinen um so mehr, je besser er ist. In diesen Sorten ist aber der Alkaloidgehalt entschieden am geringsten und namentlich in der besten Sorte des gelben Thees am niedrigsten. An letzterem dürfte auch die reichliche Menge vorhandener Blütenknospen mit Schuld sein, denn ich habe an cultivirten Exemplaren darthun können, dass in der That das Thecin in diesen nur sparsam vertreten ist. Ich erhielt für die Blütenknospen nur 0,41 % der Trockensubstanz Coffein.

Vom Product der dritten Erndte werden nur die besten Blätter als schwarzer Thee verbraucht, die derberen werden nebst den Abfällen der vorigen Einsammlungen zu Ziegelthee verarbeitet.

Wäre die von mir aufgestellte Hypothese richtig, so müsste in diesen Sorten der Alkaloidgehalt grösser sein. Dass dem beim Ziegelthee so ist, hat schon Claus bewiesen; bei diesem ist aber die Beobachtung nicht ganz massgebend, weil eben auch Abfälle (abgesiebter Grus, ausgepresster Saft) des schwarzen Thees hinzukommen, welche ihm Alkaloid zuführen konnten.

Vielleicht, dass die Sorten 12—14 des schwarzen und 15—16 des Büthenthees hierher gehören. Zur Erklärung der mit grünem Thee und den schlechtesten Sorten des schwarzen Thees gesammelten Beobachtungen reicht diese Hypothese vielleicht nicht ganz aus. In beiden Klassen der Waare liegen vollkommen oder fast vollkommen ausgewachsene Blätter stets ohne Blütenknospen vor, aber bei beiden ist auch die Manipulation während der Bereitung eine etwas andere, als bei den übrigen. Sie sind während des Trocknens sehr kräftig zwischen den Händen geknetet, stark zerknittert; bei den feineren Theesorten geschah das in geringerem Grade oder garnicht. Ich vermute, dass sie bei diesen Manipulationen Coffein theil durch den ausgedrückten Saft, theils mit den abgeblätterten Zellen der Blattlamina verlieren.

Diese Beobachtungen haben aber jedenfalls mehr theoretisches als practisches Interesse. Bei Vergleich ächter Theesorten unter einander kann der Theeingehalt höchstens neben den botanischen Kennzeichen in Frage kommen, dagegen ist es verhältnissmässig leicht mittelst desselben eine ächte Theesorte von einer verfälschten, eine intact gebliebene von einer bereits einmal extrahirten zu unterscheiden.

Ich komme nun zur zweiten Frage, **wie es sich mit dem Aschengehalt der verschiedenen Theesorten verhält** und gebe ich auch hier zunächst eine Uebersicht des Procentgehaltes sowohl an Asche überhaupt als auch an Asche des im Wasser unlöslichen Theiles:

Theesorten.	Aschenbestand- theile des Thees.	Aschenbestand- theile des sand- freien Thees.	Aschenbestand- theile des im Wasser unlös- lichen Thees.	Aschenbestand- theile des sand- freien in Was- ser unlös- lichen Th.
1. Gelber Thee	5,92 %	5,28 %	2,16 %	1,42 %
2. " "	6,12	5,77	1,99	1,64
3. " "	5,61	5,34	2,12	1,85
4. " "	5,33	4,48	2,79	1,84
5. Grüner Thee	6,82	5,97	2,74	1,89
6. " "	6,21	5,23	2,50	1,52
7. " "	5,78	5,20	2,04	1,46
8. Schwarzer Thee	6,07	5,08	2,89	1,90
9. " "	6,51	5,68	3,68	2,85
10. " "	6,00	4,65	3,75	2,40
11. " "	6,22	5,24	3,04	2,06
12. " "	5,62	4,43	3,19	2,00
13. " "	6,18	5,07	—	—
14. " "	5,78	4,80	2,79	1,81
15. Blumenthee	6,15	5,12	2,69	1,66
16. " "	5,89	4,77	3,15	2,03
17. " "	5,62	4,70	2,32	1,40
18. " "	5,66	4,83	2,47	1,64
19. " "	6,20	5,23	2,47	1,50
20. " "	6,57	5,60	2,45	1,48
21. " "	5,45	4,56	2,38	1,49
22. " "	5,48	4,75	2,04	1,31
23. " "	5,83	5,29	1,99	1,45

Aus diesen Zahlen lässt sich noch viel weniger eine Schlussfolgerung erzielen, denn hier sind schon an und für sich nur sehr geringe Unterschiede vorhanden, und herrscht dabei auch eine solche Unregelmässigkeit in dem Procentgehalt vor, dass von einer Werthbestimmung nach dieser Richtung noch viel weniger die Rede sein kann. Nicht anders verhält es sich auch mit der Asche des in Wasser unlöslichen Theiles, denn ebenso

wechselt hier der Aschengehalt, wenn man überhaupt von Unterschieden sprechen will, so dass sich durchaus nichts wirklich Sicheres hervorheben lässt.

Gehen wir nun auf den **Kaligehalt** ein, so ergaben sich bei den Untersuchungen, die ich darüber anstellte, folgende Zahlen:

Theesorten.	Kaligehalt des Thees.	Kaligehalt der Asche.	Kaligehalt des sandfreien Asche.
1. Gelber Thee	2,53%	42,82%	47,91%
4. " "	2,10	39,55	46,87
5. Grüner Thee	2,27	33,40	38,02
7. " "	2,48	42,99	47,69
8. Schwarzer Thee	2,23	36,88	43,89
14. " "	1,97	34,19	41,04
15. Blumenthee	2,28	37,94	44,53
23. " "	2,23	38,24	42,11

Es sind zwar nur einige wenige Untersuchungen, doch lässt sich aus ihnen schon eine Ansicht gewinnen über die Zulässigkeit den Kaligehalt zur Bestimmung des Werthes einer Sorte zu benutzen, da ich die im Preise möglichst auseinanderstehenden Sorten zu diesem Zwecke verwandte. Hier findet sich nämlich nur beim grünen Thee das erstangedeutete Princip bestätigt, denn hier hat die beste Sorte allerdings einen höheren Kaligehalt als die schlechteste, während bei allen anderen das Umgekehrte Statt findet, und gerade die schlechtere Sorte einen höheren Kaligehalt aufweist. Eine solche Unregelmässigkeit beweist wohl zur Genüge die Unzulässigkeit einer hierauf fussenden Werthbestimmung, und ist es durchaus kein so bequemes und sicheres Mittel, wie Zöllner meint.

Am ehesten würde noch der Phosphorsäuregehalt des Thees als Ausschlag gebend zu betrachten sein, denn die gewonnenen Resultate bestätigen hier im Allgemeinen den erst-

citirten Ausspruch, dass die besseren Sorten einen höheren Phosphorsäuregehalt aufweisen als die schlechteren. Die Zahlen hier sind folgende.

Theesorten.	Phosphorsäuregehalt des Thees.	Phosphorsäuregehalt der Gesammtasche	Phosphorsäuregehalt des in Wasser unlöslichen Thees.	Phosphorsäuregehalt des in Wasser löslichen Thees.	Phosphorsäuregehalt des in Wasser unlöslichen Thees.
1. Gelber Thee	1,03%	18,47%	18,59%	0,56%	10,60%
2. " "	—	—	—	0,53	9,18
3. " "	0,80	16,65	16,69	0,64	11,98
4. " "	1,33	25,02	25,23	0,61	13,61
5. Grüner Thee	0,79	11,65	11,74	0,32	5,36
6. " "	0,72	11,67	11,77	0,47	8,98
7. " "	0,77	13,32	13,39	0,36	6,92
8. Schwarz. Thee	0,79	13,11	13,24	0,37	7,28
9. " "	0,93	14,30	14,41	0,30	5,28
10. " "	0,83	13,84	14,02	0,32	6,88
11. " "	—	—	—	0,37	7,06
12. " "	1,03	18,42	18,64	0,35	7,90
13. " "	1,14	18,54	18,74	0,35	6,90
14. " "	1,11	17,25	17,42	0,42	8,75
15. Blumenthee	0,88	14,42	14,56	0,41	8,00
16. " "	0,87	14,79	14,95	0,40	8,38
17. " "	1,27	19,92	20,10	—	—
18. " "	0,94	16,71	16,84	—	—
19. " "	1,04	16,88	17,04	0,44	8,41
20. " "	0,94	14,43	14,57	0,43	7,67
21. " "	1,24	22,83	23,03	0,42	9,21
22. " "	1,27	23,19	23,36	0,46	9,68
23. " "	1,56	25,64	25,77	0,54	10,20

Wir sehen bei der schlechtesten Sorte des gelben Thees 18,47 % und bei der besten 25,02 % Phosphorsäure der Gesammtmenge der Asche, bei der schlechtesten Sorte des grü-

nen Thees 11,65 % und bei der besten 13,32 %, bei der schlechtesten Sorte des schwarzen Thees 13,11% und bei der besten 17,25 %, bei der schlechtesten Sorte des Blumenthees 14,42 % und bei der besten 25,64 % Phosphorsäure, welche Zahlen alle den Zöller'schen Ausspruch bestätigen. Allerdings kommen auch hier Abweichungen bei einzelnen Gliedern der Reihe vor, und wird es jedenfalls wünschenswerth sein, die Zulässigkeit dieser Ansicht durch Theeproben aus möglichst verschiedenen Bezugsquellen zu bestätigen.

Was die Menge der in Wasser löslichen Bestandtheile des Thees anlangt, so erhielt ich hier folgenden Procentgehalt:

Theesorten.	In Wasser lösliche Bestandtheile.	In Wasser unlösliche Bestandtheile.
1. Gelber Thee	35,5 %	53,6 %
2. " "	41,1	51,8
3. " "	38,8	52,2
4. " "	36,5	53,7
5. Grüner Thee	33,5	58,2
6. " "	39,9	51,3
7. " "	37,5	54,6
8. Schwarz. Thee	44,5	44,9
9. " "	32,4	57,4
10. " "	33,3	56,3
11. " "	26,8	63,3
12. " "	30,7	59,9
13. " "	27,2	62,1
14. " "	27,2	61,9
15. Blumenthee	29,1	67,5
16. " "	30,0	61,3
17. " "	29,4	60,1
18. " "	24,8	62,6
19. " "	26,7	61,8
20. " "	30,5	58,5
21. " "	31,2	58,5
22. " "	31,9	57,4
23. " "	32,8	57,2

Eine gewisse Berechtigung der Zöller'schen Ansicht lässt sich hier nicht wohl von vorn herein in Abrede stellen, denn namentlich beim Blumenthee steigt die Menge der in Wasser löslichen Bestandtheile mit nur einzelnen Schwankungen mit der Güte der Sorte, aber Misstrauen muss auch diese Art der Werthbestimmung einflüssen, weil sie eben nicht überall gleichmässig ist, denn beim gelben Thee hat gerade die feinste Sorte die fast gleiche Menge löslicher Bestandtheile, wie die schlechteste und die mittleren einen viel höheren Gehalt, und gerade die schlechteste Sorte schwarzen Thees, in der ich allerdings eine fremde Beimengung vermüthe, hat weitaus den grössten Gehalt an in Wasser löslichen Substanzen, so dass also auch diese Art der Werthbestimmung ächter Sorten nicht maassgebend sein kann während sie für eine verfälschte Sorte, namentlich wenn die Blätter schon vorher einmal ausgekocht waren durchaus als Prüfungsmittel zu empfehlen ist. Bei diesen letzteren wird ja allerdings ein Zusatz gemacht, der beim Anbrühen des Thees in Lösung geht und stellenweise auch andere Bestandtheile des Theerückstandes löslich macht (Soda), aber diese Zusätze sind stets quantitativ gering. Man nimmt stark brann gefärbte Extracte (Catechu, Gambir, Lakritzen), von denen geringe Quantitäten hinreichen ein Infus stark zu tingiren, oder man nimmt Soda, die gefärbte Theebestandtheile auszieht, und bei der ihr Geschmack schon den Zusatz reichlicher Mengen verbietet.

Was nun endlich den Stickstoffgehalt betrifft, so lässt sich auch aus den hier gewonnenen Zahlen kein sicherer Schluss ziehen, denn ich erhielt:

Theesorten.	Stickstoffgehalt.
1. Gelber Thee	6,72 %
4. „	6,60
5. Grüner Thee	6,02
7. „	6,01
8. Schwarz. Thee	4,15
14. „	5,26
16. Blumenthee	4,75
23. „	5,19

Nun bestätigt sich hier zwar wohl das Prinzip, dass die bessere Sorte einen höheren Stickstoffgehalt besitze, bei den betreffenden Sorten des schwarzen und Blumenthees, weicht aber beim grünen und gelben Thee wiederum ab, wo schon wieder die feinere Sorte einen niedrigeren Stickstoffgehalt aufweist, was auch bei den im Preise sehr weit auseinanderstehenden Gliedern wie 14 und 23 Statt findet, so dass es mir also auch aus diesen Resultaten sichere Schlussfolgerungen zu ziehen unmöglich erscheint.

Es ist somit bisher unmöglich gewesen durch die Chemie einen Weg zur Werthbestimmung einzelner Theesorten anzugeben, wenn dieselben unverfälscht sind, während es dagegen leicht erscheint an der Hand derselben eine verfälschte Sorte von einer unverfälschten zu unterscheiden. Es ist anzunehmen, dass man dasselbe Resultat bei Berücksichtigung der übrigen unwesentlichen Bestandtheile (Gerbstoff, Boheasäure, Quercetin etc.) gewinnen wird. Einige Versuche kann ich auch hier anführen, die in den letzten Tagen von Studiosus Lehmann mit vier Theesorten des hiesigen Handels ausgeführt worden sind. Er fand nämlich:

Theesorten.	Preis für ein russ. Pfund.	Schleimgehalt.	Gehalt an Gerbstoffe und Boheasäure.
Schwarzer Thee	2 Rbl.	5,32 %	9,42 %
Grüner Thee.....	3 „	6,40	12,32
Feiner Blumenthee	5 „	5,88	11,24
Feiner gelber Thee	8 „	5,32	12,70

Ob es aber einmal gelingen wird, für den wesentlichen Bestandtheil eine Methode der Darstellung und Mengebestimmung aufzufinden?

b) K a f f e e.

Was den Kaffee anlangt, so kann bei ihm noch viel weniger von einer Werthbestimmung auf diesem Wege die Rede sein, denn hier findet durchweg eine bedeutende Unregelmässigkeit Statt, so dass ich füglich alle Untersuchungen in eine Tabelle zusammenfassen kann.

Kaffeesorten.

Bemerkungen.

Kaffeesorten.	Preis für 50 Kilogramm in Theken.	Coffeingehalt.	Aschen- bestandtheile.	Kaffeegehalt des Kaffees.	Kaffeegehalt der Asche.	Phosphor- gehalt des Kaffees.	Phosphorstäure- gehalt der Asche.	Bemerkungen.
1. Braun Freanger	53,250	0,71%	1,80%	2,13%	52,66%	0,12%	8,80%	Selten zu haben.
2. Feinsten gelber abgelagerter Mokka	49,063	0,63%	1,06%	2,13%	52,66%	0,12%	10,43%	In Arabien durch Egyptian cultivirt, von Alexandria bezogen.
3. Gelber Menado	46,500	1,22	1,03	2,13%	52,66%	0,12%	9,27	Direct bezogen.
4. Blauer do.	42,000	1,38	1,11	2,13%	52,66%	0,12%	8,05	Durch Europäer cultivirt.
5. Alexandria Mokka	41,507	0,84	1,19	2,13%	52,66%	0,12%	9,21	Englische Cultur, via Ceylon, in Europa mit Mokka vermischt.
6. Feinster Plantagen-Jamaica	40,507	1,43	0,83	1,87	50,90	0,31	8,18	Dieselbst cultivirt, von Turia Arenas bez.
7. 1ste Sorte Surinam, Art Java	40,250	1,78	1,30	1,87	50,90	0,31	12,17	Gewaschener feine brasil. Kaffee, in Bra- silien gezogen, v. Rio Janeiro exportirt.
8. Frenger	39,000	0,93	1,36	1,87	50,90	0,31	8,03	Feldkaffee, durch Eingeborne cultivirt.
9. 2te Sorte Surinam, Art Java	39,000	1,04	1,77	1,87	50,90	0,31	6,90	Durch die Erde bitter und sehr gering, via Negador bezogen.
10. Perl Plantagen-Ceylon	35,847	0,78	1,02	1,87	50,90	0,31	7,71	Von dort bezogen.
11. Gelber Java	34,250	0,88	1,31	2,12	55,26	0,33	7,60	Feldkaffee, durch Eingeborne cultivirt.
12. Westindische, Art Java	33,232	1,22	1,21	2,12	55,26	0,33	7,51	Durch die Erde bitter und sehr gering, via Negador bezogen.
13. Mysore	30,186	1,23	1,27	2,12	55,26	0,33	14,23	Feldkaffee, durch Eingeborne cultivirt.
14. Malabar	30,186	0,88	1,27	2,12	55,26	0,33	10,21	Von dort bezogen.
15. Grauer Java	29,000	2,21	1,01	2,12	55,26	0,33	8,38	Feldkaffee, durch Eingeborne cultivirt.
16. Costa Rica	27,922	1,18	1,91	2,12	55,26	0,33	9,23	In Brasilien cultivirt, von Santa Catha- rina bezogen.
17. Kleinbohmiger Plantagen-Ceylon	26,411	1,53	1,00	2,12	55,26	0,33	8,40	
18. Washed Rio	25,414	1,11	1,53	2,12	55,26	0,33	10,07	
19. Perl Native Ceylon	25,659	1,14	1,65	2,12	55,26	0,33	8,28	
20. 1ste Sorte Native Ceylon	21,507	0,87	1,65	2,12	55,26	0,33	8,40	
21. 2te do. do.	23,395	1,54	1,80	2,12	55,26	0,33	8,40	
22. Afrikanischer Mokka	22,610	0,70	1,70	2,12	55,26	0,33	8,40	
23. Jamaica Feldkaffee	21,855	0,67	1,82	2,12	55,26	0,33	8,40	
24. 3te Sorte Native Ceylon	21,131	1,50	1,87	2,12	55,26	0,33	8,40	
25. Santos	18,807	1,46	1,81	2,12	55,26	0,33	8,40	

Wie leicht ersichtlich ist es unmöglich aus obigen Zahlen auch nur das Geringste für unverfälschte Kaffeesorten zu folgern, Verfälschungen aber in dem Sinne, dass nachgeahmte Bohnen, was ja wohl vorkommt, zugesetzt werden, können schon leicht durch die blosse Besichtigung erkannt werden, so dass eine Coffeinbestimmung, die ja natürlich Ausschlag gebend wäre, nicht nöthig erscheint. Glücklicherweise kommt der Kaffee zum grössten Theil in ungeröstetem Zustande in den Handel. Bei geröstetem Kaffee jedoch lässt sich leicht eine Verfälschung mit etwa bereits ausgekochtem Kaffeesatz, Cichorien oder Torfische durch den Coffeingehalt, welcher in einem solchen Falle ja natürlich nur ein sehr geringer sein kann, erkennen, denn nicht allein von Aubert, sondern auch von Anderen ist bereits nachgewiesen, dass selbst durch starkes Rösten nur sehr wenig Coffein sublimirt und und somit verloren geht (Aubert fand, dass, wenn er ein Becherglas vor die Oeffnung des Brenners hielt, und so sämmtlichen entweichenden Dampf auffing, beim schwachen Rösten sich keine Coffeincrystalle nachweisen liessen, beim starken Rösten aber wohl. Er erhielt in einer Menge stark gerösteten Kaffees auf das getrocknete Kaffeeextract berechnet, 0,705 % Coffein), man also sehr wohl aus dem Coffeingehalt auch des gerösteten Kaffees auf seine Unverfälschtheit schliessen kann. Ältere Untersuchungen über den Coffeingehalt verschiedener Kaffeesorten, wie von Graham, Stenhouse, Camphell, Payen etc., sind alle in der Inauguraldissertation von Brill angeführt, haben aber durchaus keinen Einfluss auf meine Resultate, so dass ich sie füglich übergehen kann.

Thesen.

1. Grössere Operationen an der hinteren Rachenwand und am Kehlkopf sollten ohne vorhergegangene Tracheotomie und Tamponade der Trachea mittelst des Trendelenburgschen Apparates niemals vorgenommen werden.
2. Die Behandlung der Syphilis durch subcutane Sublimatinjectionen nach Lewin ist zu verwerfen.
3. Unter den Eisenpräparaten verdient das ferrum dialysatum häufigere Anwendung.
4. Zur sicheren Diagnose einer retroversio uteri ist die Untersuchung per rectum durchaus erforderlich.
5. Gegen chronischen Kehlkopfkatarrh ist die Anwendung äusserer Hautreize in der Gegend des Kehlkopfes das sicherste Mittel.
6. Die Einimpfung der Schutzblattern sichern nicht vor der Wirkung des Pockencontagiums, sondern nur gegen das nachfolgende Eiterfieber.

